

Al, Mg, Na

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-156209

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

B01J 35/04

B01D 53/94

B01J 21/16

B01J 23/02

(21)Application number : 09-329866

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 01.12.1997

(72)Inventor : NARISAWA TOSHIAKI

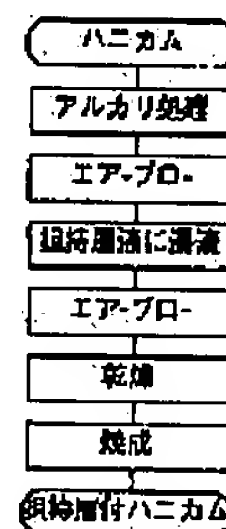
BABA NOBORU

(54) WASTE GAS PURIFYING DEVICE AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a waste gas purifying device simplified in a process for forming a catalyst-carrying layer and large in the sticking quantity and the producing method.

SOLUTION: In the waste gas purifying device having the carrying layer and a catalyst carried on the carrying layer on the surface of a honeycomb base body partitioned by a straight wall and having ≥ 400 pieces of cell spaces per 1 in², the honeycomb is dipped into an alkaline solution having $\geq \text{pH } 13$ before the formation of the inorganic material-carrying layer to have 0.25-0.5 g carrying layer per cell space per 1 liter honeycomb in one dipping.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the exhaust gas purge which it is the exhaust gas purge which has the catalyst supported by the support layer and this support layer on the honeycomb base front face which has 1 inch 400 or more cell spaces per square divided with the straight wall, and the aforementioned support layer is per layer to a honeycomb with a volume of 1l., and is characterized by having 0.25-0.5g per aforementioned cell space.

[Claim 2] The manufacturing method of the exhaust gas purge which is the manufacture method of the exhaust gas purge which forms the catalyst supported by the support layer which becomes the honeycomb base front face which has the cell space divided with the straight wall from an inorganic substance, and this support layer, and is characterized by to form the aforementioned support layer by adhering and subsequently calcinating the slurry of the aforementioned inorganic substance after adhering an alkaline-water solution to the aforementioned honeycomb base front face.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the exhaust gas purge for purifying the nitrogen oxide in the exhaust gas discharged from internal combustion engines, such as an automobile engine, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the flow of saving resources and environmental protection, there is a social demand which moves the gasoline engine for automobiles at a RIN barn in recent years. Development of the catalyst (RIN NO_x catalyst) which purifies effectively the nitrogen oxide (NO_x) in the exhaust gas containing the oxygen discharged from a lean burn engine in connection with this is furthered.

[0003] The catalyst which supported an alkali-metal oxide and platinum to the support which consists of a porosity object is shown in JP,6-31139,A, concerning the exhaust gas purification catalyst for lean burn engines.

[0004] Moreover, the catalyst which supported at least one sort of platinum, palladium, and a rhodium and at least one sort chosen from alkali metal, alkaline earth metal, and the rare earth metal is shown in the support which consists of a porosity object at JP,8-24643,A. JP,8-24643,A shows the catalyst containing at least one sort, the cerium, and barium of platinum, palladium, and a rhodium, and the catalyst which supported La, Zr, Li, K, Mg, etc. further to this as an example of catalyst material.

[0005] The exhaust air gas cleanup equipment which used the catalyst is attached in the automobile. The layer which supports a catalyst component is prepared on the base formed in the shape of a honeycomb in order that equipment might increase the reaction area of a catalyst and exhaust gas. As for the support layer, inorganic substances, such as a boehmite, an alumina, and a zeolite, are used. After the support stratification method adjusts an inorganic substance in the shape of a slurry and dries [it applies it and] and calcinates it to a honeycomb, it has the method of making the method, inorganic substance, and catalyst component into which the catalyst component made into the shape of a slurry is infiltrated the shape of a slurry, and drying [is applied and] and calcinating to a honeycomb.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technique which formation of a support layer makes water etc. distribute the inorganic substance which constitutes a support layer, makes it the shape of a slurry, and is applied to a honeycomb is used. There is a configuration of the honeycomb which forms a support layer as this reason. And it is inefficient-like [the technique processed for each grid of every from the field of productivity], and simultaneous processing is called for. Therefore, although the support stratification of the honeycomb using the slurry is performed, slurry viscosity must be made high for thick-film-izing a support layer. However, if slurry viscosity is made high, the grid of a honeycomb will carry out blinding. Since blinding is connected with the fall of reaction area, and purification performance degradation when using for a purge, you have to avoid it. The support stratification process to the conventional honeycomb is shown in drawing 3 . You have to repeat a slurry application and dryness until it reaches the predetermined amount of coats after dryness using the slurry of the hypoviscosity which does not start blinding, in order to avoid the blinding of a honeycomb and to thick-film-ize a support layer. This serves as a cause of the number increase of processes in honeycomb production for catalysts, and making the specified quantity adhere for a short time at the time of the support stratification was searched for.

[0007] The purpose of this invention is to offer an exhaust gas purge with much coating weight of a support layer, and its manufacturing method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] It is in the exhaust gas purge which this invention is an exhaust gas purge which has

the catalyst supported by the support layer and this support layer on the honeycomb base front face which has 1 inch 400 or more cell spaces per square divided with the straight wall, and the aforementioned support layer is per layer to a honeycomb with a volume of 1l., and is characterized by having 0.25-0.5g per aforementioned cell space.

[0009] this invention is the manufacture method of the exhaust gas purge which forms the catalyst supported by the support layer which becomes the honeycomb base front face which was divided with the straight wall, and which has 1 inch 400 or more cell spaces per square preferably from an inorganic substance, and this support layer. After adhering an alkaline-water solution to the aforementioned honeycomb base front face, it is in the manufacturing method of the exhaust gas purge characterized by forming the aforementioned support layer by adhering and subsequently calcinating the slurry of the aforementioned inorganic substance.

[0010] As for a support layer, inorganic substances, such as a boehmite, an alumina, and a zeolite, are used. The ***** type view of the honeycomb cross section divided by drawing 2 with the straight wall is shown. As for a honeycomb base, and 22-24, 21 is [a three-layer support layer and 25] cell spaces. Many honeycomb bases gather and 21 constitutes the honeycomb of exhaust air gas cleanup equipment. A honeycomb base is produced with a cordierite, an Fe-Cr-aluminum alloy, etc. The cross-section configuration changes with production methods, and has the shape of a polygon, such as a triangle and a square. The 1-3 stratification of the support layer is carried out to the inside if needed. After the support stratification method adjusts an inorganic substance in the shape of a slurry and dries [it applies it and] and calcinates it to a honeycomb, it is performed by the method of making the method, inorganic substance, and catalyst component into which the catalyst component made into the shape of a slurry is infiltrated the shape of a slurry, and applying, drying and calcinating to a honeycomb. The exhaust gas which passes through the inside of the cell straight formed as shown in drawing 2 is purified by operation of the catalyst which the support layer was infiltrated or is included in it.

[0011] In order to make the support layer of the specified quantity adhere in a slurry application, it is necessary to satisfy the matter with which slurry viscosity is low carried out and carrying out blinding prevention and making slurry viscosity high and making adhesion increase disagree. Then, it considered making it hyperviscosity-ize only near the honeycomb base, keeping the viscosity of the slurry itself low. If a layer will be formed near the honeycomb base in connection with the support layer component which hyperviscosity-izes and is contained in a slurry if a slurry applies the hyperviscosity-ized matter to a honeycomb base front face and is immersed in the slurry of hypoviscosity in a honeycomb next on it, and a honeycomb is pulled up from a slurry, the slurry of hypoviscosity itself is discharged and it can increase coating weight, without starting blinding.

[0012] By being immersed in support **** which adjusted composition so that the honeycomb of this invention might be hyperviscosity-ized with alkali after an alkali treatment, 100g or more per honeycomb volume of 1l. of mineral-matter layers which support a catalyst can be formed simple. The process of the support stratification is simplified compared with the former. Moreover, lye concentration is adjusted and the amount of coats of a mineral matter can be controlled. In formation of the inorganic layer for catalyst support, it is desirable to use the liquid of the composition which contains an inorganic substance, a hydroxide, or nitrates, such as an alumina, a boehmite, and a zeolite, at least.

[0013] As for a hydroxide, it is desirable to use either [at least] an aluminum hydroxide or a magnesium hydroxide, and the magnesium nitrate of a nitrate is desirable. It is more effective if ethyl alcohol is included in the liquid. Before the formation process of the inorganic layer for catalyst support, it has the process which dips a honeycomb in pH 13 or more alkali-treatment liquid preferably. In this invention, it is a gasoline automobile, the diameter of 80mm and length of a honeycomb of 80mm are [in 2000 cc] desirable at a length of 160mm, and 660 cc in the ellipse of 80x160mm, and what has 400 or more cell spaces per 1 square inch per l. is desirable.

[0014] The catalyst of this invention supports noble metals, or this and an alkali-metal oxide on the front face of the support of the porosity which consists of an inorganic oxide.

[0015] It is desirable to contain at least one sort chosen from a rhodium (Rh), platinum (Pt), and palladium (Pd) as noble metals, and it is desirable to contain at least one sort chosen [especially] from platinum (Pt) and palladium (Pd) and a rhodium.

[0016] The bird clapper of alkali metal is more desirable than at least one chosen from a sodium oxide (Na_2O), a lithium oxide (Li_2O), a potassium oxide (K_2O), and oxidization BIJUMU (Rb_2O).

[0017] metallic element conversion of as opposed to 100 % of the weight of support in the amount of support of alkali metal and noble metals -- it is -- respectively -- 0.5 - 15 % of the weight of a rhodium is [platinum / palladium] desirable [alkali metal / 2.5 - 27 % of the weight, and noble metals] 0.5 to 3% of the weight 0.05 to 0.3% of the weight

[0018] As for support, being used again, where a honeycomb base is coated is desirable.

[0019] In the catalyst of this invention, what supported the alkali-metal oxide to porous support, and supported the

platinum metal further has a high rate of NO_x purification especially.

[0020] The catalyst of this invention is arranged in the exhaust gas passage of an internal combustion engine, and returns and purifies NO_x contained in the exhaust gas in which the air-fuel ratio burned in RIN by the reaction with a carbon monoxide or a hydrocarbon.

[0021] It is presumed to be a thing based on NO_x to which the high affinity to NO_x was created, NO_x stuck to these front faces, and it stuck because noble metals live together further being returned to have the high decontamination-capacity force to NO_x in the exhaust gas in which the catalyst of this invention burned in RIN when alkali metal lives together.

[0022] The NO_x purification performance to RIN exhaust gas will fall gradually, if it is continuing exposing a catalyst to RIN exhaust gas continuously for a long time. Oxygen is contained in RIN exhaust gas and this is because the carbon monoxide or hydrocarbon which is the reducing agent of NO_x oxidizes. Therefore, if it is thought that the decontamination capacity of RIN NO_x has fallen, it will be desirable to change to theoretical air fuel ratio (SUTOIKI) or overfuel (rich), to make it burn several minutes from several seconds in the state, and to return to RIN again.

[0023] For this reason, if the rate of nitrogen oxide purification of the catalyst of this invention to RIN exhaust gas is measured and measured value falls rather than the set point, the air-fuel ratio of the aforementioned internal combustion engine will be temporarily changed to theoretical air fuel ratio (SUTOIKI) or overfuel (rich), and it will be desirable to make it return to RIN again after that.

[0024] Moreover, if the NO_x concentration in the exhaust gas purified by the catalyst of this invention is measured as other methods and measured value falls rather than the set point, it will be desirable to change to theoretical air fuel ratio or rich combustion, and to carry out fixed time operation.

[0025] Not only the decontamination-capacity force of NO_x but the decontamination-capacity force of a hydrocarbon of the catalyst of this invention is high. However, in order to acquire the still higher hydrocarbon decontamination-capacity force, it is desirable to arrange the catalyst and hydrocarbon combustion catalyst of this invention to exhaust gas passage. It is desirable to arrange a hydrocarbon combustion catalyst in the latter part of the exhaust gas purification catalyst which becomes this invention in exhaust gas passage as the method of combination. As a hydrocarbon combustion catalyst, the catalyst which contains Pd as a three way component catalyst or a noble-metals component can be used.

[0026] The sulfur oxide of the minute amount contained in the combustion gas from an automobile internal combustion engine carries out poisoning of a catalytic activity component, especially the alkali metal. By this invention, the adsorption of a sulfur oxide to alkali metal was suppressed by containing Ti which has sulfur oxide-proof poisoning nature. Moreover, in reducing atmosphere, it is presumed that reduction and desorption of an adsorption sulfur oxide take place via the noble metals contiguous to alkali metal. Therefore, even if a performance falls temporarily by the sulfur oxide, removal of a sulfur oxide and the reactivation of a catalyst of the catalyst of this invention become possible using the combustion gas below reducing atmosphere, i.e., theoretical air fuel ratio, by heating a catalyst at 400 degrees C - 800 degrees C. When catalytic activity falls, it is suitable to attain reactivation of a catalyst in this reactivation.

[0027] The catalyst of this invention demonstrates an effect also to processing of the exhaust gas discharged from the diesel power plant of a Diesel motorcar. The diesel power plant is operated with the high air-fuel ratio of hyperoxia, and since the activity which was excellent under oxygen content is shown, even if the catalyst of this invention is exhaust gas discharged from a diesel power plant, it can purify nitrogen oxide efficiently.

[0028] The catalyst of this invention has the activity which was excellent in the temperature region (200 degrees C or more and 600 degrees C or less), and has high activity in a 250 degrees C - 500 degrees C temperature region especially. Therefore, as for the so-called reactant gas temperature, it is [whenever / ** / to which a catalyst and a gas stream are contacted] / desirable to set it as the aforementioned temperature requirement.

[0029]

[Embodiments of the Invention] (Example of an experiment) Viscosity change of the liquid by pH was specifically used. The relation between solution viscosity and pH is shown in drawing 4.

[0030] Solid-content concentration is solid-content weight/(solid-content weight + liquid weight). With the liquid which made water distribute an alumina, if viscosity is so high that solid-content concentration is high and it becomes alkali, it will hyperviscosity-ize. This inclination becomes more remarkable by addition of a hydroxide, and the alcoholic addition to a dispersion medium. Drawing 5 is the relation between the liquid viscosity when using the dispersion medium which carried out 0.14M (following M=mol/dm³) addition of the hydroxide, and set the rate of water and ethyl alcohol to 1:1, and pH. pH 8 of the liquid illustrated to drawing 4 and drawing 5 and pH 12 viscosity are shown in Table 1. The viscosity difference of a neutral region and an alkali region can be enlarged by addition of

alcohol and a hydroxide.

[0031]

[Table 1]

液 号		1	2	3	4	5	6	7	8
分 散 媒		水			水+エタノール			水	水+エタノール
水 酸 化 物		なし			Al(OH) ₃ , 0.14M			Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 0.5M	
固形分濃度 (%)		30	35	40	30	35	40	35	
粘 度 (cps)	pH 8	5	7	15	13	35	150	14	28
	pH12	6	18	55	58	400	2000	1260	2630

※
→

[0032] The relation of the amount of aluminum hydroxides, viscosity, and pH is shown in drawing 6. The sodium hydroxide was added and pH was changed. pH of sodium-hydroxide concentration 0.2M was 8.2-10.5. Amount of aluminum hydroxides 0.01M The effect of hyperviscosity-izing with alkali is accepted by addition. Even if it changed into the aluminum hydroxide, it added the magnesium hydroxide and it added both aluminum hydroxide and magnesium hydroxide, there was same effect. Furthermore, when a magnesium nitrate is added, there is same effect.

[0033] Formation of the support layer to the honeycomb using the phenomenon hyperviscosity-ized in an alkali field is performed at the process of drawing 1. After dipping a honeycomb in a lye, the residual liquid in a honeycomb grid is blown away. It dips in support stratification liquid and the residual liquid in a honeycomb grid is blown away. Then, it dries and calcinates. If a honeycomb is dipped in support ****, the alkaline liquid adhering to the honeycomb front face will hyperviscosity-ize support ****, and will become easy to adhere to a honeycomb front face. The property of support stratification liquid has the low viscosity of a neutral region, and what has the high viscosity of an alkali region is desirable. Therefore, among Table 1, although the viscosity of a neutral region (pH 8) is low and a dispersion medium cannot start honeycomb blinding easily with the liquid of only water, the viscosity in an alkali region (pH 12) is also low, and the coating weight of an alumina is not obtained enough. water and the liquid which added the hydroxide to the dispersion medium of ethanol -- 35% of solid-content concentration -- the viscosity of a neutral region (pH 8) -- the viscosity in 35cps and an alkali region (pH 12) -- 400cps becoming -- honeycomb blinding -- starting -- hard -- and the coating weight of an alumina -- real dosage profit **** 40% of solid-content concentration -- the viscosity in an alkali region -- 2000cps it is -- a sake -- an alumina -- further -- adhering -- being easy.

[0034] pH when changing the liquid concentration of an alkali treatment into 0.1 -10M is shown in Table 2. The measuring range of a pH meter was exceeded more than by sodium-hydroxide concentration 5M. The coating weight when changing the liquid concentration of an alkali treatment by using the liquid 5 and 6 of Table 1 as support stratification liquid is shown in drawing 7. The adhesion effect of an alumina is checked or more by pH 13. Drawing 8 is the concentration and alumina coating weight of alkali-treatment liquid. By the liquid number 6, if the liquid of sodium-hydroxide concentration 1M performs an alkali treatment, about 100g [per 1l. of honeycombs] coating weight will be obtained. Thus, the concentration of alkali-treatment liquid is adjusted and the coating weight of a support layer can be controlled. In addition, on the conditions shown in drawing 7 and drawing 8, blinding was not produced in a honeycomb.

[0035]

[Table 2]

表 2

分散媒	水					
水酸化ナトリウム濃度(M)	0	0.1	0.5	1	5	10
pH	8.7	13.1	13.6	13.8	>14	>14

[0036] (Example 1) The **** paddle machine ground the commercial boehmite after 2-hour baking at 600 degrees C for 30 minutes, wet kneading of boehmite 1311.5 g powder [which classified with the sieve so that particle size might be set to 150 micrometers or less], 1000ml [of pure water], and ethyl alcohol 1000ml, and the 21.8 g aluminum hydroxide was carried out for 2 hours, and the inorganic substance slurry was produced. Solid-content concentration was 40%. Volume 1.7 After dipping the cordierite honeycomb of a liter in the solution of sodium-hydroxide concentration 5M, the air blow was carried out and the residual liquid in a grid was removed. This honeycomb was dipped only once in the inorganic substance slurry, after forming a support layer, it discharged, the air blow of the slurry was carried out, the residual liquid in a grid was removed, it calcinated at dryness and 600 degrees C, and the honeycomb with a support layer was produced. The amount of support layer coats at this time was 120g per 1l. of honeycombs. this -- 0.3g per cell space it is .

[0037] 100g or more per 1l. of honeycombs was able to be made to adhere to an inorganic substance slurry only by being immersed once by dipping a honeycomb in a lye.

[0038] The honeycomb in this example has 1 inch 400 cell spaces per square, the thickness of a straight wall is 0.2mm and space is the square of 1.1mm around. Length is 160mm.

[0039] (Example 2) Volume 1.7 After dipping the cordierite honeycomb of a liter in the solution of sodium-hydroxide concentration 10M, it was immersed once in the inorganic substance slurry like the example 1, and the support layer was formed. The amount of support layer coats was 160g per 1l. of honeycombs. Also in this example, it has 400 cell spaces per 1 inch square, and is 0.4g per 1 cell space.

[0040] The amount of coats has been adjusted by changing the concentration of alkali-treatment liquid.

[0041] (Example 3) After coating the honeycomb made from a cordierite (400 cells / inc²) with the slurry which consists of a hydroxide of alumina powder, a magnesium nitrate, and aluminum after dipping a honeycomb in a lye like an example 1, dryness baking was carried out and the alumina coat honeycomb which coated about 160g [per capacity of 1l. of the appearance of a honeycomb] alumina was obtained. Next, the nitric-acid Na solution was sunk in, it was dried at 200 degrees C and baking was dried to this alumina coat honeycomb at 700 degrees C for 1 hour. Furthermore, the mixed solution of a dinitrodiammine Pt nitric-acid solution and a nitric-acid Rh solution was sunk in, the dryness back was carried out at 200 degrees C, and baking was carried out at 450 degrees C for 1 hour. After having sunk in the nitric-acid Mg solution finally, carrying out the dryness back at 200 degrees C and carrying out baking at 450 degrees C for 1 hour, 5h was calcinated at 700 degrees C. By the above, to 100 % of the weight of aluminas, 1.2 % of the weight of Na was supported, and 1.6 % of the weight of platinum and 0.15 % of the weight of Rh(s) were supported with after that.

[0042] Drawing 9 is the conceptual diagram of the automobile gasoline engine of the fuel-injection method which used the catalyst of this example.

[0043] The air mixed with the gasoline within the inlet pipe 8 burns by electric ignition within a cylinder. The exhaust gas produced by combustion is discharged out of a system system through an exhaust pipe 19 and the exhaust gas purification catalyst 20 of this invention. The combustion state in a cylinder is controlled by the states where theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), an overfuel state (rich), and an overair state (RIN) are arbitrary, by carrying out control of a fuel injection valve 13 and an ignition in a control unit 15.

[0044] Here, since injurious ingredients, such as HC, CO, and NO_x, are contained in the exhaust gas discharged from an engine 7, after turning harmless, you have to discharge these injurious ingredients out of a system.

[0045] For this reason, in the exhaust pipe 19, the exhaust gas purification catalyst 20 which purifies exhaust gas using a catalysis is established. In this invention, in addition to conventional SUTOIKI and purification of the combustion gas which can be set richly, purification of RIN exhaust gas is newly attained, and the combustion state of the combustion system by drawing 9 can be set up arbitrarily. Moreover, by improvement in thermal resistance and SO_x-proof poisoning nature, it can be stabilized and the combustion system by drawing 9 can be operated. in addition, the sign in drawing 9 -- respectively -- 1 -- air KUEINA and 2 -- an inlet port and 5 -- a throttle valve and 9 -- a fuel filter and 16

show a distributor and 18 shows [a fuel tank and 10 / a fuel pump and 11 / a fuel damper and 12] a throttle sensor
[0046] The above-mentioned catalyst has been arranged to the flueway of lean-burn engine (1.6 liters) loading vehicles it ran in city area run mode, and the rate of purification of CO, HC, and NOx was measured. The rates of purification in early stages of the catalyst of this example were CO100%, HC96%, and NOx92%.

[0047]

[Effect of the Invention] According to this invention, the process of the support stratification is simplified, lye concentration is adjusted further, and the amount of coats of a mineral matter can be controlled.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-156209

(43)公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51)Int.Cl.⁹
B 0 1 J 35/04
B 0 1 D 53/94
B 0 1 J 21/16
23/02

識別記号

3 0 1

Z A B

F I

B 0 1 J 35/04

21/16

23/02

B 0 1 D 53/36

3 0 1 K

Z A B A

A

1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-329866

(22)出願日 平成9年(1997)12月1日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 成澤 敏明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 馬場 昇

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

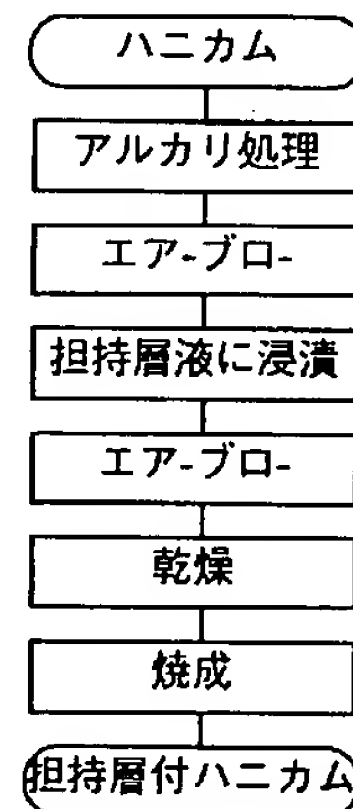
(54)【発明の名称】 排ガス浄化装置及びその製造法

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、触媒の担持層形成の工程が簡略化してその付着量の多い排ガス浄化装置とその製造法を提供する。

【解決手段】本発明は、無機物担持層形成前に、ハニカムをpH13以上のアルカリ溶液に浸す工程を有し、1リットルのハニカムに対し、1回の浸漬によってセル空間当たり0.25~0.5gの担持層を有する排ガス浄化装置及びその製造法にある。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】ストレートな壁によって区画された1インチ平方当り400個以上のセル空間を有するハニカム基体表面に担持層と、該担持層に担持された触媒とを有する排ガス浄化装置であって、前記担持層は体積1リットルのハニカムに対し、1層当りで、且つ1個の前記セル空間当り0.25～0.5g有することを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項2】ストレートな壁によって区画されたセル空間を有するハニカム基体表面に無機物からなる担持層と該担持層に担持された触媒とを形成する排ガス浄化装置の製造方法であって、前記ハニカム基体表面にアルカリ水溶液を付着した後、前記無機物のスラリーを付着し、次いで焼成することによって前記担持層を形成することを特徴とする排ガス浄化装置の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車エンジン等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物を浄化するための排ガス浄化装置およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年省資源・環境保護の流れの中で、自動車用ガソリンエンジンをリーンバーンで動かす社会的要求がある。これに伴いリーンバーンエンジンから排出される酸素を含む排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を効果的に浄化する触媒(リーン NO_x 触媒)の開発が進められている。

【0003】リーンバーンエンジン用の排ガス浄化触媒に関して、例えば特開平6-31139号公報には、多孔質体からなる担体にアルカリ金属酸化物と白金を担持した触媒が示されている。

【0004】また、特開平8-24643号公報には、多孔質体からなる担体に、白金とパラジウム及びロジウムの少なくとも1種と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる少なくとも1種とを担持した触媒が示されている。特開平8-24643号公報では、触媒材料の具体例として、白金とパラジウム及びロジウムの少なくとも1種とセリウムとバリウムを含む触媒、及びこれに更にLa, Zr, Li, K, Mg等を担持した触媒を示している。

【0005】自動車には触媒を用いた排気ガス浄化装置が取付けられている。装置は触媒と排気ガスとの反応面積を増やすためハニカム状に形成された基体上に、触媒成分を担持する層が設けられている。担持層は、ペーマイト、アルミナ、ゼオライトなどの無機物が用いられている。担持層形成方法は無機物をスラリー状に調整しハニカムに塗布、乾燥、焼成してからスラリー状にした触媒成分を含浸させる方法と無機物と触媒成分をスラリー状にしハニカムに塗布、乾燥、焼成する方法がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】担持層の形成は担持層を構成する無機物を水などに分散させ、スラリー状にしてハニカムに塗布する手法が用いられている。この理由として担持層を形成するハニカムの形状がある。しかも生産性の面から個々のマス目毎に処理する手法は非効率的であり、同時処理が求められる。そのため、スラリーを利用したハニカムの担持層形成が行われているが、担持層を厚膜化するにはスラリー粘度を高くするしかない。しかし、スラリー粘度を高くするとハニカムのマス目が目詰まりしてしまう。目詰まりは浄化装置に用いる場合、反応面積の低下、浄化性能の低下に結び付くため、避けなければならない。図3に従来のハニカムへの担持層形成工程を示す。ハニカムの目詰まりを避けかつ担持層を厚膜化するには、目詰まりを起こさない低粘度のスラリーを使用し乾燥後、所定のコート量に達するまでスラリー塗布、乾燥を繰り返さなければならない。これが触媒用ハニカム作製において工程数増大の一因となっており、担持層形成時に所定量を短時間で付着させることが求められていた。

【0007】本発明の目的は、担持層の付着量の多い排ガス浄化装置とその製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ストレートな壁によって区画された1インチ平方当り400個以上のセル空間を有するハニカム基体表面に担持層と、該担持層に担持された触媒とを有する排ガス浄化装置であって、前記担持層は体積1リットルのハニカムに対し、1層当りで、且つ1個の前記セル空間当り0.25～0.5g有することを特徴とする排ガス浄化装置にある。

【0009】本発明は、ストレートな壁によって区画された好ましくは1インチ平方当り400個以上のセル空間を有するハニカム基体表面に無機物からなる担持層と該担持層に担持された触媒とを形成する排ガス浄化装置の製造方法であって、前記ハニカム基体表面にアルカリ水溶液を付着した後、前記無機物のスラリーを付着し、次いで焼成することによって前記担持層を形成することを特徴とする排ガス浄化装置の製造法にある。

【0010】担持層は、ペーマイト、アルミナ、ゼオライトなどの無機物が用いられる。図2にストレートな壁によって区画されたハニカム断面の部分模式図を示す。

21はハニカム基体、22～24は3層の担持層、25はセル空間である。21はハニカム基体が多数集まって排気ガス浄化装置のハニカムを構成している。ハニカム基体はコーゼライトやFe-Cr-Al合金などで作製される。その断面形状は作製方法によって異なり、三角形や四角形などの多角形状である。その内面には必要に応じて担持層が1～3層形成される。担持層形成方法は無機物をスラリー状に調整しハニカムに塗布、乾燥、焼成してからスラリー状にした触媒成分を含浸させる方法と無機物と触媒成分をスラリー状にしハニカムに塗

布、乾燥、焼成する方法により行われる。図2に示すようにストレートに形成されたセル内を通過する排気ガスは担持層に含浸させた又は含まれる触媒の作用により浄化される。

【0011】所定量の担持層をスラリー塗布で付着させるには、スラリー粘度を低くして目詰まり防止すること、スラリー粘度を高くして付着を増加させることの相反する事項を満足させる必要がある。そこで、スラリー自体の粘度を低く保ったまま、ハニカム基体近傍だけを高粘度化させることを考えた。ハニカム基体表面にスラ

リーが高粘度化する物質を塗布し、次に低粘度のスラリーにハニカムを浸漬すればハニカム基体近傍は高粘度化してスラリーに含まれる担持層成分に伴って層を形成し、スラリーからハニカムを引き上げれば低粘度のスラリー自体は排出され、目詰まりを起こさずに付着量を増やせる。

【0012】本発明のハニカムをアルカリ処理後にアルカリで高粘度化するよう組成を調整した担持層液に浸漬することにより、触媒を担持する無機物質層を簡便にハニカム体積1リットル当たり100g以上形成できる。従来に比べ担持層形成の工程が簡略化される。又、アルカリ液濃度を調整して、無機物質のコート量を制御できる。触媒担持用無機物質層の形成において、少なくともアルミナ、ペーナイト、ゼオライトなどの無機物と水酸化物又は硝酸塩を含む組成の液を使用することが好ましい。

【0013】水酸化物は水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムの少なくとも一方を用いるのが好ましく、硝酸塩は硝酸マグネシウムが好ましい。その液にエチルアルコールを含むとより効果的である。触媒担持用無機物質層の形成工程前に、ハニカムを好ましくはpH13以上のアルカリ処理液に浸す工程を有するものである。本発明においては、ハニカムはガソリン自動車で、2000CCで80×160mmの楕円で長さ160mm、660CCで直径80mm、長さ80mmが好ましく、1リットル当たり、1平方インチ当たり400個以上のセル空間を有するものが好ましい。

【0014】本発明の触媒は、無機酸化物からなる多孔質の担体の表面に、貴金属又はこれとアルカリ金属酸化物とを担持したものである。

【0015】貴金属としては、ロジウム(Rh)と白金(Pt)及びパラジウム(Pd)から選ばれた少なくとも1種を含有することが望ましく、特に白金(Pt)及びパラジウム(Pd)から選ばれた少なくとも1種とロジウムを含有することが望ましい。

【0016】アルカリ金属は、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化リチウム(Li_2O)、酸化カリウム(K_2O)及び酸化ビジウム(Rb_2O)から選ばれた少なくとも1つよりなることが望ましい。

【0017】アルカリ金属、及び貴金属の担持量は、担

体100重量%に対する金属元素換算で、それぞれアルカリ金属は2.5～27重量%、及び貴金属はロジウムが0.05～0.3重量%、白金が0.5～3重量%、パラジウムが0.5～15重量%が望ましい。

【0018】担体はまた、ハニカム基体にコーティングされた状態で使用されることが望ましい。

【0019】本発明の触媒において、多孔質の担体にアルカリ金属酸化物を担持し、さらに白金金属を担持したものは、特に高いNO_x浄化率を有する。

【0020】本発明の触媒は、内燃機関エンジンの排ガス流路に配置され、空燃比がリーンで燃焼された排ガス中に含まれるNO_xを、一酸化炭素或いは炭化水素との反応によって還元し浄化する。

【0021】本発明の触媒がリーンで燃焼された排ガス中のNO_xに対して高い浄化能力を有するのは、アルカリ金属が共存することにより、NO_xに対する高い親和力が創出されて、NO_xがこれらの表面に吸着し、さらに貴金属が共存することで吸着したNO_xが還元されることに基づくものと推定される。

【0022】リーン排ガスに対するNO_x浄化性能は、触媒を長時間連続してリーン排ガスに晒し続けていると次第に低下する。これはリーン排ガス中に酸素が含まれており、NO_xの還元剤である一酸化炭素或いは炭化水素が酸化してしまうことによる。従って、リーンNO_xの浄化能が低下してきたと思われたならば、理論空燃比(ストイキ)或いは燃料過剰(リッチ)に切り替え、その状態で数秒から数分燃焼させて、再びリーンに戻すことが望ましい。

【0023】このため、リーン排ガスに対する本発明の触媒の窒素酸化物浄化率を測定し、測定値が設定値よりも低下したならば、前記内燃機関エンジンの空燃比を一時的に理論空燃比(ストイキ)或いは燃料過剰(リッチ)に切り替え、その後、再びリーンに戻すようにすることが望ましい。

【0024】また、他の方法として、本発明の触媒によって浄化された排ガス中のNO_x濃度を測定し、測定値が設定値よりも低下したならば理論空燃比又はリッチ燃焼に切り替えて一定時間運転するのが好ましい。

【0025】本発明の触媒は、NO_xの浄化能力のみならず、炭化水素の浄化能力も高い。しかし、さらに高い炭化水素浄化能力を得るために、排ガス流路に本発明の触媒と炭化水素燃焼触媒とを配置することが望ましい。組合せの方法としては、排ガス流路における本発明になる排ガス浄化触媒の後段に炭化水素燃焼触媒を配置することが好ましい。炭化水素燃焼触媒としては、三元触媒或いは貴金属成分としてPdを含む触媒などを用いることができる。

【0026】自動車内燃機関からの燃焼排ガス中に含まれている微量の硫黄酸化物は触媒活性成分、特にアルカリ金属を被毒する。本発明では、耐硫黄酸化物被毒性を

有するTiを含有することでアルカリ金属への硫黄酸化物の吸着を抑制した。また、還元雰囲気ではアルカリ金属に隣接している貴金属を経由して吸着硫黄酸化物の還元と脱離が起こると推定される。従って、本発明の触媒が硫黄酸化物により一時的に性能が低下しても、還元雰囲気すなわち理論空燃比以下の燃焼排ガスを用いて、400℃～800℃に触媒を加熱することで硫黄酸化物の除去と触媒の再活性化が可能となる。触媒活性が低下した場合には、該再活性化にて、触媒の再活性化を図るのが好適である。

【0027】本発明の触媒は、ディーゼル自動車のディーゼルエンジンから排出される排ガスの処理にも効果を発揮する。ディーゼルエンジンは、酸素過剰の高空燃比で運転されており、本発明の触媒は酸素含有下においても優れた活性を示すので、ディーゼルエンジンから排出される排ガスであっても窒素酸化物を効率良く浄化することができる。

【0028】本発明の触媒は、200℃以上、600℃以下の温度域において優れた活性を有し、特に250℃～500℃の温度域において高い活性を有する。従っ *20

液 番 号	1	2	3	4	5	6	7	8
分 散 媒	水			水+エタノール			水	水+エタノール
水 酸 化 物	なし			Al(OH) ₃ , 0.14M			Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O, 0.5M	
固形分濃度 (%)	30	35	40	30	35	40	35	
粘 度 (cps)	pH 8	5	7	15	13	35	150	14
	pH12	6	18	55	58	400	2000	1260
								2630

※
→

【0032】水酸化アルミニウム量と粘度、pHの関係を図6に示す。水酸化ナトリウムを添加しpHを変化させた。水酸化ナトリウム濃度0.2MのpHは8.2～10.5であった。水酸化アルミニウム量0.01Mの添加でアルカリでの高粘度化の効果が認められる。水酸化アルミニウムに変えて水酸化マグネシウムを添加しても水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムの両者を添加しても同様の効果があった。更に硝酸マグネシウムを添加した場合も同様の効果がある。

【0033】アルカリ領域で高粘度化する現象を利用したハニカムへの担持層の形成は、図1の工程で行われる。ハニカムをアルカリ液に浸した後、ハニカムマス目内の残留液を吹き飛ばす。担持層形成液に浸し、ハニカムマス目内の残留液を吹き飛ばす。その後、乾燥、焼成する。ハニカムを担持層液に浸すとハニカム表面に付着したアルカリ性の液が担持層液を高粘度化しハニカム表※50

*て、触媒とガス流とを接触させる温度いわゆる反応ガス温度は、前記温度範囲に設定することが望ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】(実験例)具体的にはpHによる液の粘度変化を利用した。図4に水溶液粘度とpHの関係を示す。

【0030】固形分濃度は固形分重量/(固形分重量+液重量)である。アルミナを水に分散させた液では固形分濃度が高い程粘度が高く、アルカリになると高粘度化する。この傾向は水酸化物の添加と分散媒へのアルコール添加でより顕著になる。図5は水酸化物を0.14M(以下M=mol/dm³)添加し、水とエチルアルコールの割合を1:1にした分散媒を用いた時の液粘度とpHの関係である。図4、図5に図示した液のpH8、pH12の粘度を表1に示す。アルコールと水酸化物の添加により中性域とアルカリ域との粘度差を大きくすることができる。

【0031】

【表1】

※面に付着しやすくなる。担持層形成液の性質は中性域の粘度が低く、アルカリ域の粘度が高いものが望ましい。そのため、表1中、分散媒が水だけの液では、中性域(pH8)の粘度が低くハニカム目詰まりを起こしにくい。アルカリ域(pH12)での粘度も低くアルミナの付着量が十分得られない。水とエタノールの分散媒に水酸化物を添加した液では固形分濃度35%で中性域(pH8)の粘度が35cps、アルカリ域(pH12)での粘度が400cpsとなり、ハニカム目詰まりを起こしにくくかつ、アルミナの付着量が実用量得られる。固形分濃度40%ではアルカリ域での粘度が2000cpsのため、アルミナが更に付着しやすい。

【0034】アルカリ処理の液濃度を0.1～10Mに変えたときのpHを表2に示す。水酸化ナトリウム濃度5M以上ではpHメータの測定範囲を超えた。表1の液5、6を担持層形成液としてアルカリ処理の液濃度を変

えたときの付着量を図7に示す。pH13以上でアルミナの付着効果が確認される。図8はアルカリ処理液の濃度とアルミナ付着量である。液番号6では水酸化ナトリウム濃度1Mの液でアルカリ処理を行うとハニカム1リットル当たりは約100gの付着量が得られる。このよう*

表 2

分散媒	水					
水酸化ナトリウム濃度(M)	0	0.1	0.5	1	5	10
pH	8.7	13.1	13.6	13.8	>14	>14

【0036】(実施例1)市販のペーマイトを600℃で2時間焼成後、らいかい機で30分粉碎し、粒径が150μm以下になるようにふるいで分級したペーマイト粉末1311.5gと純水1000ml、エチルアルコール1000ml、水酸化アルミニウム21.8gを2時間湿式混練し無機物スラリーを作製した。固形分濃度は40%であった。体積1.7リットルのコージェライトハニカムを水酸化ナトリウム濃度5Mの水溶液に浸した後、エアブローしマス目内の残留液を除去した。該ハニカムを1回だけ無機物スラリーに浸し担持層を形成後、スラリーを排出、エアブローしてマス目内の残留液を除去し、乾燥及び600℃で焼成を行い担持層付きハニカムを作製した。この時の担持層コート量はハニカム1リットル当たり120gであった。これは1個のセル空間当たり0.3gである。

【0037】ハニカムをアルカリ液に浸すことによって、無機物スラリーに1回浸漬するだけでハニカム1リットル当たり100g以上を付着させることができた。

【0038】本実施例におけるハニカムは1インチ平方当たり400個のセル空間を有し、ストレートな壁の厚さは0.2mm、空間は1.1mm四方の四角形である。長さは160mmである。

【0039】(実施例2)体積1.7リットルのコージェライトハニカムを水酸化ナトリウム濃度10Mの水溶液に浸した後、実施例1と同様に無機物スラリーに1回浸漬して担持層を形成した。担持層コート量はハニカム1リットル当たり160gであった。本実施例においても1インチ平方当たり400セル空間を有し、1セル空間当たり0.4gである。

【0040】アルカリ処理液の濃度を変えることによりコート量を調整できた。

【0041】(実施例3)実施例1と同様にハニカムをアルカリ液に浸した後、アルミナ粉末と硝酸マグネシウム及びアルミニウムの水酸化物からなるスラリーをコージェライト製ハニカム(400セル/inc²)にコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積1

リットルあたり約160gのアルミナをコーティングし※50

*にアルカリ処理液の濃度を調整して担持層の付着量をコントロールできる。尚、図7、図8に示した条件ではハニカムに目詰まりは生じなかった。

【0035】

【表2】

※たアルミナコートハニカムを得た。次に、このアルミナコートハニカムに、硝酸Na溶液を含浸し、200℃で乾燥、700℃で1時間焼成をした。さらに、ジニトロジアンミンPt硝酸溶液と硝酸Rh溶液の混合溶液を含浸し、200℃で乾燥後、450℃で1時間焼成をした。最後に、硝酸Mg溶液を含浸し、200℃で乾燥後、450℃で1時間焼成をした後、700℃で5h焼成した。以上により、アルミナ100重量%に対して、Na1.2重量%を担持し、その後で白金1.6重量%とRh0.15重量%を担持した。

【0042】図9は本実施例の触媒を使用した燃料噴射方式の自動車ガソリンエンジンの概念図である。

【0043】吸気管8内でガソリンと混合された空気は、シリンダ内で電気着火により燃焼する。燃焼により生じた排ガスは、排気管19、本発明の排ガス浄化触媒20を経てシステム系外へ排出される。コントロールユニット15において燃料噴射弁13および点火装置の制御をすることにより、シリンダ内の燃焼状態は理論空燃比(ストイキ)、燃料過剰状態(リッチ)及び空気過剰状態(リーン)の任意の状態に制御される。

【0044】ここで、エンジン7より排出される排ガス中には、HC、CO、NOx等の有害成分が含まれているため、これらの有害成分を無害化した後、系外に排出しなければならない。

【0045】このため、排気管19内には触媒作用を用いて排ガスを浄化する排ガス浄化触媒20が設けられている。本発明では、従来のストイキ・リッチにおける燃焼排ガスの浄化に加えて新たにリーン排ガスの浄化が可能となり、図9による燃焼システムの燃焼状態を任意に設定できる。また、耐熱性と耐SOx被毒性の向上により図9による燃焼システムを安定して作動させることができる。なお、図9における符号は、それぞれ1がエアーケイヤー、2が吸気口、5が絞り弁、9が燃料タンク、10が燃料ポンプ、11が燃料ダンパ、12が燃料フィルタ、16が配電器、18がスロットルセンサを示す。

【0046】希薄燃焼エンジン(1.6リットル)搭載

車両の排気通路に上述の触媒を配置し、市街地走行モードで走行し、CO、HC及びNO_xの浄化率を測定した。本実施例の触媒の初期の浄化率はCO100%、HC96%及びNO_x92%であった。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、担持層形成の工程が簡略化され、更にアルカリ液濃度を調整して、無機物質のコート量を制御できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のハニカムへの担持層形成工程図。

【図2】ハニカムの部分模式図。

【図3】従来のハニカムへの担持層形成工程図。

【図4】アルミナ分散水溶液の粘度とpHとの関係を示す図。

【図5】固形分濃度の異なる水酸化物添加アルミナ分散

エタノール水溶液のpHと粘度との関係を示す図。

【図6】アルミナ分散エタノール水溶液の水酸化物濃度と粘度との関係を示す線図。

【図7】アルカリ処理液pHとアルミナ付着量との関係を示す線図。

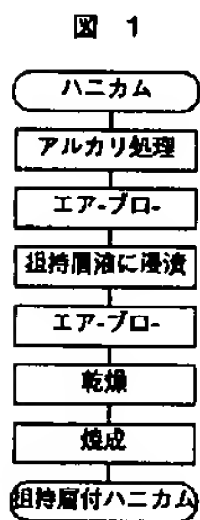
【図8】アルカリ処理液濃度とアルミナ付着量との関係を示す線図。

【図9】燃料噴射方式の自動車ガソリンエンジンの概念図。

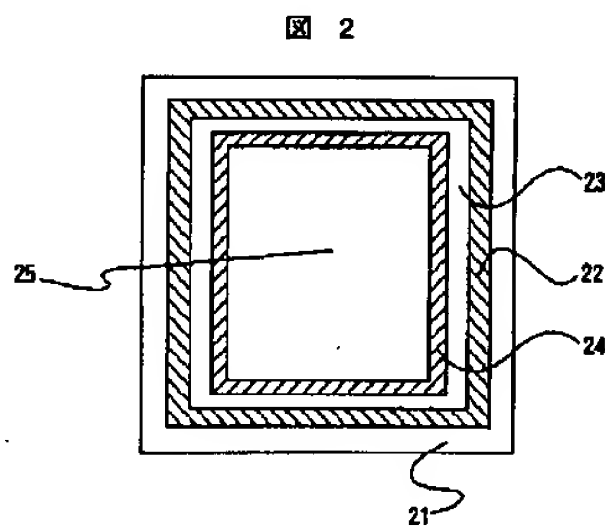
10 【符号の説明】

7…エンジン、8…吸気管、13…燃料噴射弁、15…コントロールユニット、19…排気管、20…排ガス浄化触媒、21…ハニカム基体、22、23、24…触媒担持層、25…空孔。

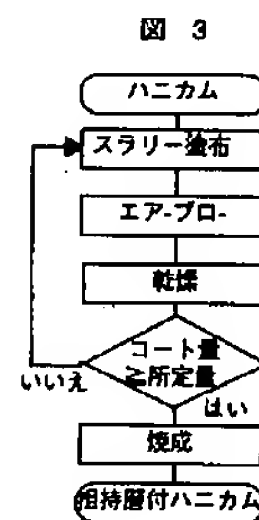
【図1】



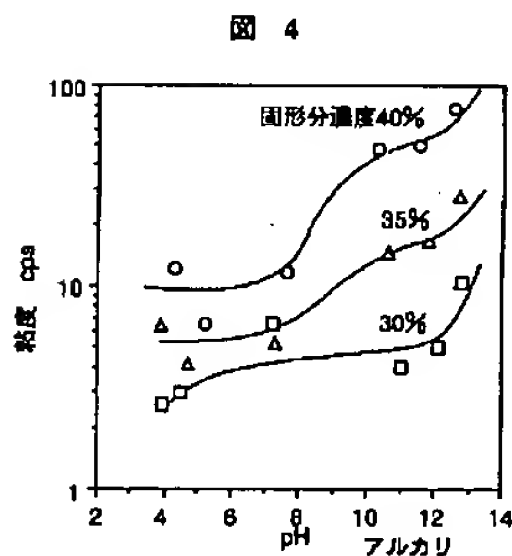
【図2】



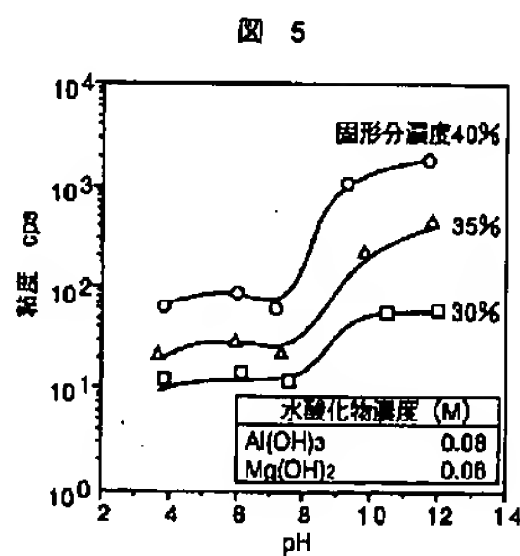
【図3】



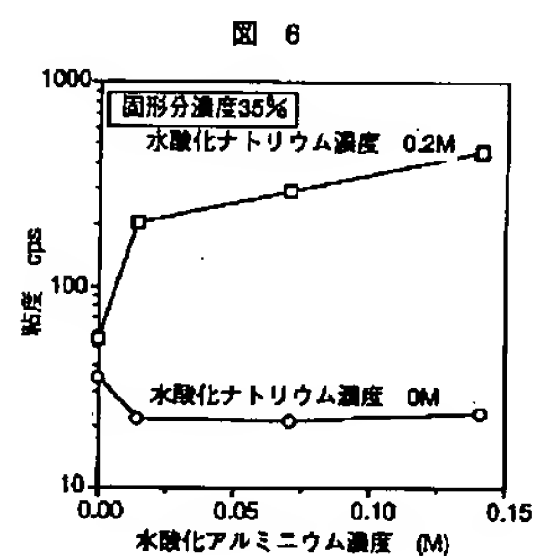
【図4】



【図5】

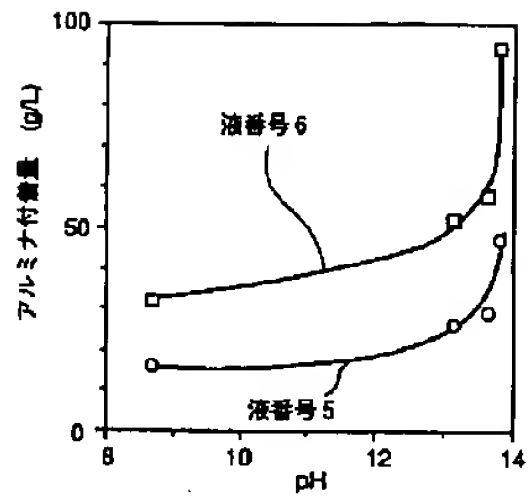


【図6】



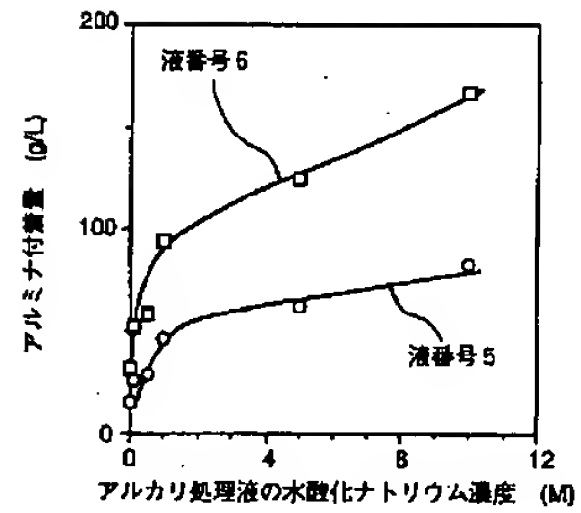
【図7】

図 7



【図8】

図 8



【図9】

図 9

